

## Material of temporary over-voltage protecting element

**Publication number:** CN1378218 (A)

**Publication date:** 2002-11-06

**Inventor(s):** LI JUNYUAN [CN]

**Applicant(s):** JIABANG SCIENCE AND TECHNOLOGY [CN]

**Classification:**


- international: **H01C7/105; H01C7/105;** (IPC1-7): H01C7/105; H01C71/08

- European:

**Application number:** CN20011010266 20010405

**Priority number(s):** CN20011010266 20010405

**Also published as:**

 CN1251250 (C)

### Abstract of CN 1378218 (A)

The material of temporary over-voltage protecting element is material of at least two kinds of powdered material, one is P-N interface powder material for non-linear resistive interface and the other is conducting material dispersing inside the P-N interface powder material. The element has relatively smaller P-N interface number in the two poles and thus relatively lower breakdown voltage.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

CN1378218A

Page 5, lines 2 to 3

Cover layer 12 is made of material made of P-type semiconductor, and contains oxide of B, Bi, Ba, Si, Sr, Pb, Pr, Co, Mn, Sb, or Cr.

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

H01C 7/105

H01C 7/108

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01110266.7

[43] 公开日 2002 年 11 月 6 日

[11] 公开号 CN 1378218A

[22] 申请日 2001.4.5 [21] 申请号 01110266.7

[71] 申请人 佳邦科技股份有限公司

地址 台湾台北市

[72] 发明人 李俊远

[74] 专利代理机构 隆天国际专利商标代理有限公司

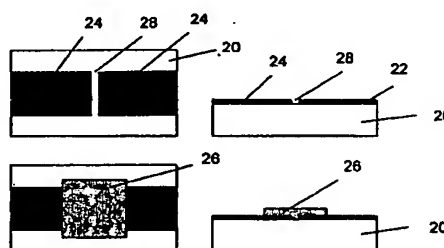
代理人 陈 红 潘培坤

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 3 页

[54] 发明名称 暂态过电压保护元件的材料

[57] 摘要

一种暂态过电压保护元件的材料,其是均匀混合至少两种以上的粉体材料,其中一种为具有 P-N 界面的粉体材料,此界面或称为非线性电阻界面,另一种为导体粉体,通过导体粉体散布在具有 P-N 界面的粉体材料之间,使得元件的两极间的 P-N 界面总数相对减少,因此相对降低元件的崩溃电压。



ISSN 1008-4274

1. 一种暂态过电压保护元件的材料，其特征在于：其主要是均匀混合至少一种以上的粉体材料，此粉体材料具备非线性电阻界面，将此粉体材料填入元件的两电极之间，使元件的两电极间具备非线性电阻特性。

2. 如权利要求 1 所述的暂态过电压保护元件的材料，其特征在于：其非线性电阻界面的粉体材料，其可为氧化锌粉体与含 B、Bi、Ba、Si、Sr、Pb、Pr、Co、Mn、Sb 或 Cr 等氧化物所形成的界面。

3. 如权利要求 1 所述的暂态过电压保护元件的材料，其特征在于：其中粉体材料的平均颗粒直径为  $0.01-100\mu\text{m}$ 。

4. 如权利要求 1 所述的暂态过电压保护元件的材料，其特征在于：其中粉体材料的平均颗粒直径介于  $0.1-100\mu\text{m}$  为最佳。

5. 一种暂态过电压保护元件的材料，其特征在于：其主要是均匀混合至少两种以上的粉体材料，其中一种为具有非线性电阻界面的粉体材料，另一种为导体粉体，通过均匀混合导体粉体与具有非线性电阻界面的粉体材料，使元件的两电极之间具备非线性电阻特性。

6. 如权利要求 5 所述的暂态过电压保护元件的材料，其特征在于：其非线性电阻界面的粉体材料，可为氧化锌粉体与含 B、Bi、Ba、Si、Sr、Pb、Pr、Co、Mn、Sb 或 Cr 等氧化物所形成的界面。

7. 如权利要求 5 所述的暂态过电压保护元件的材料，其特征在于：其中导体粉体为金属粉体。

8. 如权利要求 5 所述的暂态过电压保护元件的材料，其特征在于：其中导体粉体为非金属粉体。

9. 如权利要求 5 所述的暂态过电压保护元件的材料，其特征在于：其中粉体材料的平均粒径为  $0.01-100\mu\text{m}$ 。

10. 如权利要求 9 所述的暂态过电压保护元件的材料, 其特征在于:  
其中粉体材料的平均粒径介于  $0.1-100\mu\text{m}$  之间。

11. 如权利要求 7 所述的暂态过电压保护元件的材料, 其特征在于:  
金属粉体主要为铝 (Al)、银 (Ag)、钯 (Pd)、铂 (Pt)、金 (Au)、  
5 镍 (Ni)、铜 (Cu)、钨 (W)、铬 (Cr)、铁 (Fe)、锌 (Zn)、钛 (Ti)、  
铌 (Nb)、钼 (Mo)、钌 (Ru)、铅 (Pb)、铱 (Ir) 粉体。

12. 如权利要求 7 所述的暂态过电压保护元件的材料, 其特征在于:  
金属粉体为包含铝 (Al)、银 (Ag)、钯 (Pd)、铂 (Pt)、金 (Au)、  
镍 (Ni)、铜 (Cu)、钨 (W)、铬 (Cr)、铁 (Fe)、锌 (Zn)、钛 (Ti)、  
10 铌 (Nb)、钼 (Mo)、钌 (Ru)、铅 (Pb)、铱 (Ir) 粉体中的任一元素  
的合金粉体。

13. 如权利要求 8 所述的暂态过电压保护元件的材料, 其特征在于:  
非金属粉体为石墨粉体。

14. 如权利要求 8 所述的暂态过电压保护元件的材料, 其特征在于:  
15 非金属粉体为碳化钨 (WC)、碳化钛 (TiC) 或碳化铌 (NbC) 等化合物  
粉体。

## 暂态过电压保护元件的材料

5        本发明涉及一种暂态过电压保护元件的材料，特别涉及一种低崩溃的暂态过电压保护元件的材料。

      常见的氧化锌变阻器的材料及其结构，是以氧化锌与 B、Bi、Ba、Sr、Pb、Pr、Co、Mn、Sb 或 Cr 等氧化物或其混合材料所构成，氧化铋等乃是在氧化锌的粒子间形成一结晶层，此种材料的结构要求是将材料密度制作  
10    成接近理论密度的结构，一般是在理论密度的 90%以上，是一种商品化的产品，但此种元件却具备高电容值的缺点。晶体分界层在电性能的表现上类似一种电容器，因此这种材料所制成的变阻器具备较高的电容值，不适用于高频的电路中，这是此种变阻器的一项重大的缺点。本发明的暂态过电压保护元件的材料，仍属于粉体松散堆积结构，因此如果使用相同的材料  
15    组成及相同的元件设计，也因属于粉体松散堆积结构，而具备较低的电容值与漏电流，因此能适用于高频的电路及天线中。

      氧化锌变阻器的崩溃电压与两电极之间的氧化锌晶粒数量有关，氧化锌晶粒间存在一层结晶层，此结晶层为氧化铋等氧化物，一般称为富铋区，氧化锌与富铋区间形成一非线性电阻界面，或称为 P-N 界面或称为  
20    Schottky barrier（肖特基势垒），如果从电极的一端到另一端，以 N 表示氧化锌半导体，以 P 表示富铋区，因此变阻器的 P-N 结构可表示为 E-P-N-P-N-……-N-P-N-P-E，其中，E 为导体电极，每个 P-N-P 界面皆存在一崩溃电压  $V_{b1}$ ，假设电极间总共存在数个 P-N-P 界面，崩溃电压  $V_b$  可描述为  $V_{b1}$  的总和。

25        先前的发明，目前尚在申请的专利案中，其对材料的描述为具备 P-N

界面的粉体以松散堆积的材料结构,若以N型半导体包覆P型半导体所构成的P-N界面的粉体为例,具有P-N界面的粉体可以简称为PN粉体,元件的两电极间存在数个PN粉体,以P表示P型半导体,以N表示N型半导体,因此电极间的P-N结构可表示为

5 E-P-N-P-S-P-N-P-.....-P-N-P-S-P-N-P-E

其中,P-N-P代表一颗粉体,S表示粉体与粉体之间的间隔层,S可以是空气或玻璃的绝缘体,其间的崩溃电压以 $V_s$ 表示,也可以因晶粒与晶粒接触而使得S层不存在,每个P-N-P存在一崩溃电压 $V_{b2}$ ,电极间由数个晶粒所组成,因此元件的崩溃电压 $V_b$ 可表示为 $V_{b2}$ 的总和加上 $V_s$   
10 的总和。

过去发表的一些过电压保护元件的材料,如曾经在美国专利US Pat. 4,726,991发表一种材料,其材料结构为导体或半导体粉末被覆一层绝缘层,此绝缘层的厚度小于数百埃(angstroms)的厚度,此种材料结构在实用上具备一些缺点,首先,绝缘层的厚度仅在数百埃之内,此厚度在制造  
15 中控制难度极高,当被覆的绝缘层厚度太薄时,易造成元件的短路,当绝缘层厚度稍厚,却又会提高崩溃电压,这是使用绝缘层被覆在导体或半导体粉末表面的缺点。

同样属于被覆型材料,美国专利US Pat. 5,294,374号发表一种材料,其材料结构为导体粉末被覆一层绝缘层与没有被覆的半导体的混合物,其被覆厚度介于70埃与1微米之间,其被覆层材料可以用半导体,  
20 基本上,这些材料都是以绝缘材料或半导体材料阻断电流的通过,而达到高电阻的目的,但被覆层的厚度直接影响元件的崩溃电压,因此厚度的均匀性十分重要。

各种导体粉末、半导体粉末或非导体粉末均匀混合在含有结合剂的材料的可变电阻材料,已有多篇在美国专利文献中被发表,其专利号码分别  
25

为 3,685,026、3,685,028、4,977,357、5,068,634、5,260,848、5,294,374、5,393,596 及 5,807,509 等,这些材料的结构的粉末本身并无非线性电阻的特性,其崩溃特性的发挥在于这些粉末的组成,因此原理不同于本发明所叙述的内容。

5        本发明的目的在于提供一种暂态过电压保护元件的材料,其是混合至少两种粉体材料,其中一种为具有非线性电阻界面,P-N 界面及 Schottky barrier 均属于非线性电阻界面,另一种为导体粉体,通过均匀混合这些粉体和适当的接合剂,使这些粉体以松散堆积的方式所构成的结构,因此电极间的 P-N 界面的总数因导体存在而减少,因此降低元件的崩溃电压。

10       为实现上述目的,本发明提出一种暂态过电压保护元件的材料,其主要是均匀混合至少一种以上的粉体材料,此粉体材料具备非线性电阻界面,将此粉体材料填入元件的两电极之间,使元件的两电极间具备非线性电阻特性。

      所述的暂态过电压保护元件的材料,其非线性电阻界面的粉体材料,  
15       其可为氧化锌粉体与含 B、Bi、Ba、Si、Sr、Pb、Pr、Co、Mn、Sb 或 Cr 等氧化物所形成的界面。

      所述的暂态过电压保护元件的材料,其中粉体材料的平均颗粒直径为 0.01-100  $\mu\text{m}$ ,如粉体材料的平均颗粒直径介于 0.1-100  $\mu\text{m}$  为最佳。

      本发明提出的另一种暂态过电压保护元件的材料,其主要是均匀混合  
20       至少两种以上的粉体材料,其中一种为具有非线性电阻界面的粉体材料,另一种为导体粉体,通过均匀混合导体粉体与具有非线性电阻界面的粉体材料,使元件的两电极之间具备非线性电阻特性。

      所述的暂态过电压保护元件的材料,其非线性电阻界面的粉体材料,可为氧化锌粉体与含 B、Bi、Ba、Si、Sr、Pb、Pr、Co、Mn、Sb 或 Cr 等  
25       氧化物所形成的界面。



所述的暂态过电压保护元件的材料,其中导体粉体为金属粉体或为非金属粉体,其中金属粉体主要为铝(Al)、银(Ag)、钯(Pd)、铂(Pt)、金(Au)、镍(Ni)、铜(Cu)、钨(W)、铬(Cr)、铁(Fe)、锌(Zn)、钛(Ti)、铌(Nb)、钼(Mo)、钌(Ru)、铅(Pb)、铱(Ir)粉体  
5 或为上述粉体中的任一元素的合金粉体。

所述的暂态过电压保护元件的材料,非金属粉体为石墨粉体,也可为碳化钨(WC)、碳化钛(TiC)或碳化铌(NbC)等化合物粉体。

本发明所提供的过电压保护材料,由于该过电压保护材料结构的改变,所得的过电压保护元件,不仅具有低的崩溃电压,还具有制造简易及  
10 特性稳定、漏电电流较低、电容小的优点。

至于本发明的详细构造、应用原理、作用与功效,下面结合附图就本发明的实施例详细说明如下:

图1为本发明可行的暂态过电压保护元件结构之一;

图2为本发明可行的暂态过电压保护元件结构之二;

15 图3为本发明粉体材料的微观结构;

图4为本发明的暂态过电压保护材料制造方法流程示意图;

图5为本发明的静电放电的反应曲线图。

用此材料系统所制作的暂态过电压保护元件,可适用于多种元件结构;如图1所示,以绝缘性基板20为主体,先将导体电极22及24形成  
20 在基板上,两导体电极在同一平面上,并且电极间存在一间隙28,将本发明的粉体材料26填入此间隙中,再经过适当的加热处理使粉体材料堆积成松散结构,即得到一种元件结构。

另一种可行的元件结构,如图2所示,仍是以本发明的粉体材料30为主体,经烧结后形成块状,材料上方形成电极34,再在材料下方形成  
25 另一电极32,所形成的三明治结构的元件,即是另一种暂态过电压保护

元件结构。

图 3 所示是本发明粉体材料的微观结构, 10 为氧化锌粉末, 氧化锌本身为 N 型半导体, 被覆层 12 为 P 型半导体, 其组成可含 B、Bi、Ba、Si、Sr、Pb、Pr、Co、Mn、Sb 或 Cr 等氧化物或其混合材料所构成, 此被覆层材料简称为含氧化铋粉体, 此被覆层与氧化锌间形成一 P-N 界面, 此为具有高电阻的绝缘层, 因此在平常的工作电压下, 呈现高电阻的状况, 当有脉冲波出现时, 电压迅速增加, 当达到 P-N 界面的崩溃电压时, 材料瞬间崩溃, 此时的材料电阻仅在数  $\Omega$ -cm 之间, 允许大电流通过, 而将脉冲波能量导入地线, 当脉冲波能量通过后, P-N 界面恢复到原来的高电阻态, 这个过程就可以达到保护电路的目的, 此过程可以重复进行。

当电荷必须由氧化锌粉体 A 转移到氧化锌粉体 C 时, 图 3 所示的较短路径有三种, 第一种为 A-B-C, 若以 P 表示包覆层, N 表示氧化锌, 此路径可以表示为 N-P-N-P-N, 这个路径无论电荷的极性, 都需经过两个 PN 或 NP 介面。第二种为 A-D-C, 此路径可以表示为 N-P-D-P-N, 无论电荷的极性, 都需经过一个 PN 或 NP 介面, 及一个空间 D, 这两种路径的崩溃电压较高。第三种为 A-E-C, E 是导体粉体, 此路径可以表示为 N-P-E-P-N, 因为 E 为导体, 所以无论电荷的极性, 都只需经过一个 PN 或 NP 介面, 因此崩溃电压是三种路径中最低的, 而且崩溃电压的值与导体粉体的含量有关, 当导体粉体的含量越高, 其崩溃电压越低。

当氧化锌粉体有数个氧化锌晶格所组成时, 也就是说一个粉体内含有多层的包覆层, 也就是一组以上的 PNP 介面, 其相对的情况仍适用于本发明所叙述的内容。

导体粉体可为金属导体粉体或非金属导体粉体, 金属导体粉体以铝 (Al)、银 (Ag)、钯 (Pd)、铂 (Pt)、金 (Au)、镍 (Ni)、铜 (Cu)、钨 (W)、铬 (Cr)、铁 (Fe)、锌 (Zn)、钛 (Ti)、铌 (Nb)、钼 (Mo)、

钉 (Ru)、铅 (Pb)、铱 (Ir) 粉体中任一元素的合金粉体。

本发明的暂态过电压保护材料的制造方法, 如图 4 所示, 其各步骤的说明如下:

步骤 1, 2: 均匀混合氧化锌粉末与含氧化铋的粉末, 其中, 氧化锌相对上是 N 型粉体, 其适用的平均颗粒直径介于  $0.01-100\mu\text{m}$ , 尤其以平均颗粒直径介于  $0.1-100\mu\text{m}$  最佳, 使用颗粒直径的大小会影响电极间的粉体数量, 所以直接影响元件的崩溃电压, 其重量百分比最佳是介于 50—97%, 含氧化铋粉末相对来说是 P 型粉体, 其重量百分比最佳为 3—50%。

步骤 3: 将步骤 1, 2 的混合粉末, 以  $800-1600^{\circ}\text{C}$  的温度煅烧, 煅烧的过程, 含氧化铋粉体将在高温下形成液态, 被覆盖在氧化锌粉体表面上, 而形成被覆层与氧化锌间的晶格界面, 此界面是一种 PN 界面或称为非线性电阻界面, 也可称为肖特基势垒 (Schottky Barrier)。

步骤 4: 将步骤 3 所得的材料经研磨后, 形成粉末状, 此粉末仍保持有非线性电阻界面的特性。

步骤 5: 经过步骤 4 所得的粉体材料, 加入现有的结合剂或溶剂到导体粉体, 已知的结合剂有如乙基纤维素等高分子, 溶剂有如有机醇、有机酯等, 经充分均匀混合后, 即得到可以使用的糊状材料状态。

步骤 6: 将此糊状材料可以厚膜印刷方式涂布在含有一对电极的基板上, 且同时接触到两电极。

步骤 7: 烧结此糊状材料使其去除结合剂及溶剂, 完成元件的制作, 必要时可在材料上方再形成保护层, 以保护材料。

图 5 是本发明的静电放电的反应曲线, 曲线 1 是静电放电的电流通过元件的反应曲线, 静电来源为  $8\text{kV}$ , 由该图所示, 可以很明显地看出, 材料崩溃后的状况, 此时允许大量的电流通过该元件, 最大通过电流大于  $30\text{A}$ 。如曲线 2 所示的电压曲线, 而电压峰值 (peak voltage) 也仅在  $300\text{V}$

以下，也就是说当—8kV的静电出现时，经过本发明的元件，即将电压降至300V以下，因此能够达到保护电子电路的功能，其他电性能的表现，如电容约为0.5pF，漏电电流约1nA。

5 以上所述是本发明具体的较佳实施例，若根据本发明的构想所作的显而易见的改变，其产生的功能作用，仍未超出说明书与图示所涵盖的精神时，均应包括在本发明的权利要求的范围内。

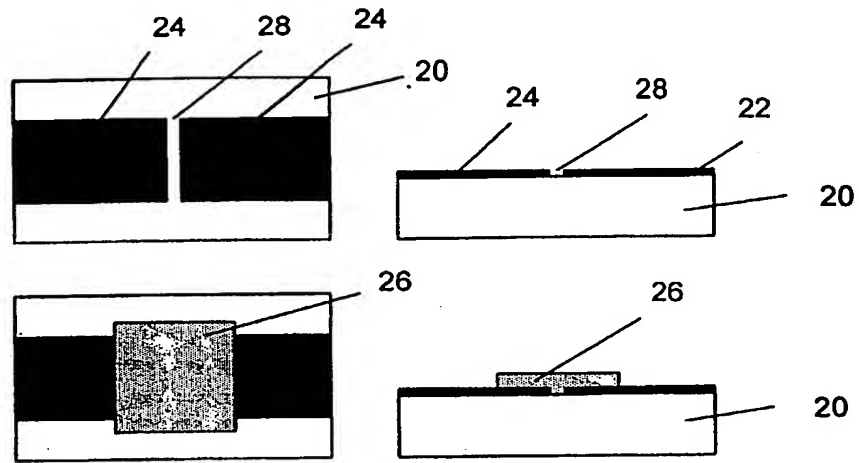


图 1

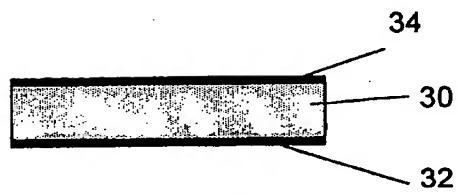


图 2

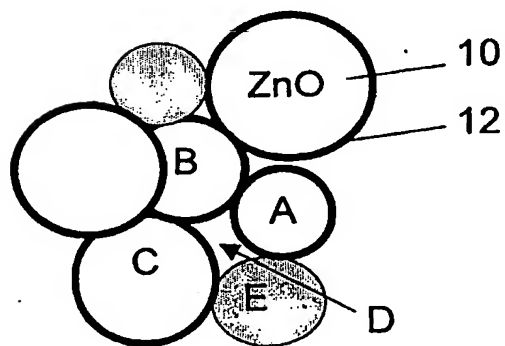


图 3

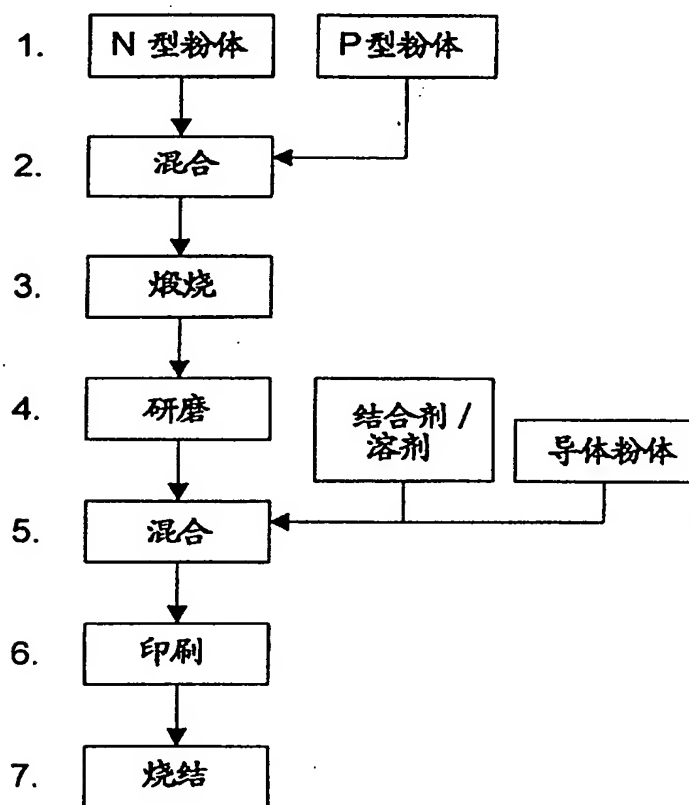


图 4

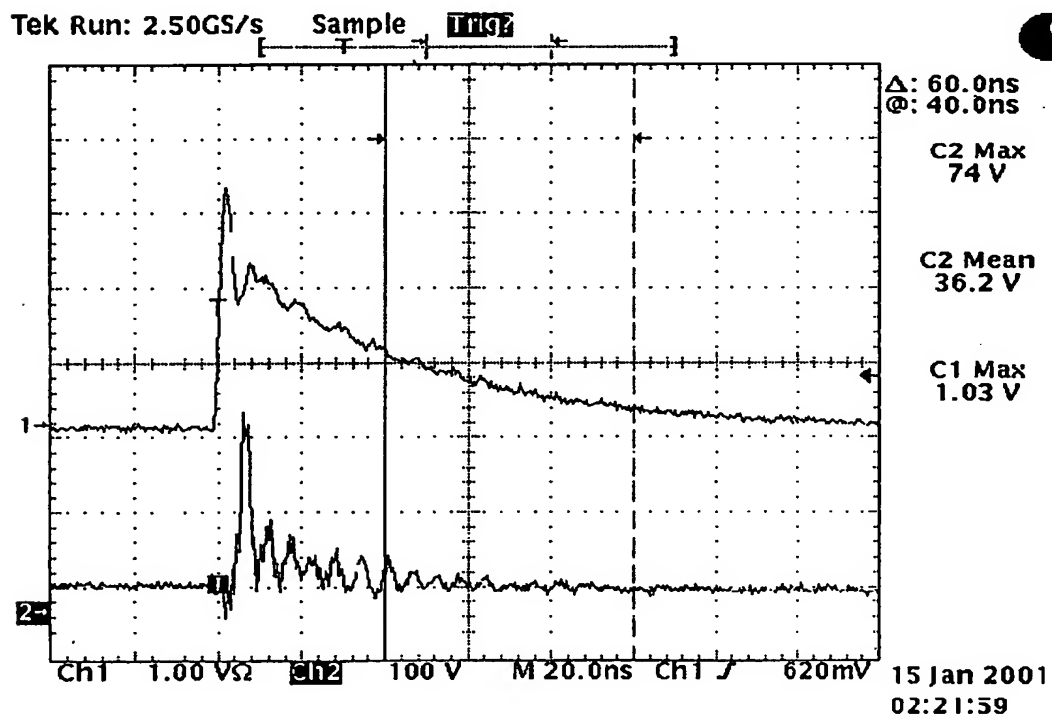


图 5